doi:10.13866/j.azr.2019.03.25

奎屯市大气环境中 O_3 与 VOC_s、NO_x 的关系①

郭宇宏[1]， 朱俏俏[1,2,3]， 杨 春[1]， 王海林[1]， 张小啸[4]， 刘文江[4]，
杨荣江[5]， 田 青[5]

（1. 新疆维吾尔自治区环境监测总站，新疆 乌鲁木齐 830011；
2. 浙江省经济信息中心，浙江省应对气候变化和低碳发展合作中心，浙江 杭州 310006；
3. 浙江大学环境科学与工程学科博士后流动站，浙江 杭州 310027；
4. 中国科学院新疆生态与地理研究所，荒漠与绿洲生态国家重点实验室，新疆 乌鲁木齐 830011；
5. 奎屯市环境保护监测站，新疆 奎屯 833200）

摘 要：以“奎屯—独山子—乌苏”区域重点城市奎屯为研究区域，利用2013—2015 年 O_3、VOC_s、NO_x 监测数据，探讨奎屯市大气 O_3 与 VOC_s、NO_x 之间的关系。结果显示：2013—2015 年依次出现 33 d、14 d、10 d O_3 超标现象，最大日均值分别为 0.457 $mg \cdot m^{-3}$、0.396 $mg \cdot m^{-3}$、0.385 $mg \cdot m^{-3}$，夏季 O_3 污染较重，冬季和夏季 O_3 浓度值相差近 2.5 倍；O_3 浓度日间变化呈现倒“U”形分布，峰值出现在 17:00 左右；冬季和夏季 VOC_s 浓度相差近 3 倍，VOC_s 小时值没有较明显的日变化规律，冬季 VOC_s 浓度最高而 O_3 浓度最低，两者反向作用不明显，但 NO_x 浓度与 O_3 呈现对称的反向作用，说明冬季奎屯市 O_3 的生成处于 NO_x 敏感区而非 VOC_s 敏感区；夏季 VOC_s 与 NO_x 变化趋势基本相同，O_3 浓度水平处于高位，两者呈现对称的反向作用，说明夏季奎屯市 O_3 的生成同时处于 VOC_s 和 NO_x 敏感区，O_3 生成受 VOC_s 及 NO_x 的交替控制。

关键词：大气环境；VOC_s；O_3；NO_x；奎屯；新疆

“奎屯—独山子—乌苏”区域地处新疆南北交通要塞，现已成为天山北坡城市群经济带上仅次于“乌鲁木齐—昌吉—石河子”区域中心和发展的“西极”，是拉动新疆区域经济发展的增长极之一。区域总人口 6.83×10^5，其中奎屯市人口 1.55×10^5；独山子区人口 8.23×10^4；乌苏市人口 2.29×10^5，新疆生产建设兵团第七师人口 2.17×10^5，工业企业近 326 家，涉及 25 个行业，主要以石油加工、电力热力生产和供应业、化学原料和化学制品制造业、食品加工业为主。2015 年，“奎屯—独山子—乌苏”区域工业总产值 8.29×10^{10} 元，原油加工及石油制品制造业产值占 57.5%，其余为石化下游及配套产业。“奎屯—独山子—乌苏”区域能源消耗为 6.38×10^6 t 标煤，石油加工业、电力热力生产和供应业、化学原料和化学制品制造业能源消耗占总能耗的 96.6%，机动车保有量 1.48×10^5 辆，区域过境车流量 1.30×10^4 辆 $\cdot d^{-1}$，主要为载货车量。大气污染物以挥发性有机物（VOC_s）排放强度较大，已经成为影响区域环境空气质量的突出问题之一。

大气中 VOC_s、NO_x 两者均为 O_3 生成的关键前体物。1951 年 A. J. 哈根最先指出 O_3 是 NO_x、HC 和空气的混合物通过光化学反应形成。F. W. 温特发现 O_3 与不饱和烃的反应产物与洛杉矶烟雾有相同的伤害效应。美国斯坦福研究所的学者指出，形成 O_3 的活性有机化合物 VOC_s 和 NO_x 的主要来源是汽车尾气，O_3 浓度的升高是光化学烟雾的标志。我国学者王雪松等[1]研究认为，人为源排放 VOC_s 对北京地区 O_3 生成具有重要贡献；Geng 等[2]研究了上海市大气中 O_3 和 VOC_s 的日变化关系；Na 等[3]研究了韩国首尔大气中 VOC_s 的季节变化特征；Schneidemesser 等[4]研究了 1998—2008 年全球大气 VOC_s 和 CO 的变化特征；Sillman[5]研究了城市大气中 O_3、NO_x 和 VOC_s 的关系及其影响因素。由于 O_3 浓度与 NO_x 和 VOC_s 存在非线性响应关系，通常绘制 EKMA 曲线方法（臭氧等浓度曲线）来揭示 O_3、

① **收稿日期：**2018-02-27； **修订日期：**2018-10-11
基金项目：新疆自然科学基金项目（2013211A045）资助
作者简介：郭宇宏（1967-），女，博士，高级工程师，主要研究方向为大气环境学. E-mail：723776006@qq.com
通讯作者：朱俏俏. E-mail：zqq@zei.gov.cn

VOC_s、NO_x 三者之间的相互影响,确定一个地区 O_3 是由 VOC_s 控制还是 NO_x 控制,这对于制定 O_3 污染控制对策极为重要,这也是当前区域大气污染研究中一个最具挑战性的科学问题[6-8]。

近年来,新疆天山北坡经济带"乌鲁木齐—昌吉—石河子"区域、"奎屯—独山子—乌苏"区域以细颗粒物、臭氧、挥发性有机物为代表的新型复合污染开始显现[9-15]。针对当前大气污染的区域复合型特征,笔者分析了奎屯市大气中 O_3、VOC_s、NO_x 的变化特征,找出不同大气污染物之间的关联性,通过分析奎屯市冬、夏季环境空气中 O_3 和 NO_x、VOC_s 三者之间的对应关系,尝试区分 NO_x、VOC_s 对当地臭氧形成的贡献,对于制定有效的区域大气污染防治措施,改善区域环境空气质量具有非常重要的意义。

1 研究区域和监测方法

1.1 研究区概况

"奎屯—独山子—乌苏"区域地处天山北麓山前地带、准噶尔盆地西南缘,南屏天山山脉,北部延伸至准噶尔盆地,地势由南向北倾斜,依次为高山、中低山、丘陵、平原、沙漠 5 个地形带,从南到北大致分为山地气候、山麓气候、平原气候和荒漠气候 4 个气候区。受自然条件影响,植被具有明显的垂直地带特征,从南部山地到北部平原依次为高山草甸—亚高山草甸—山地森林草原—荒漠草原—荒漠。区域平均植被盖度为 36.3%,远高于全区 9.3% 的水平。

"奎屯—独山子—乌苏"区域冬季处于天山北坡逆温带,加上天山准静止锋影响,阴雾天气多发。年盛行风以西风为主,冬季盛行北风。受日夜温差及地形影响,区域内风向较为复杂,存在山谷风交替现象,白天多偏东北风(谷风),夜间多西南风(山风)。冬季平均风速仅为 1.2 $m \cdot s^{-1}$,静风频率高达 50%,大气层结稳定,大气环境容量小,地面产生的大气污染物极难扩散。

2015 年,"奎屯—独山子—乌苏"区域消耗 6.38×10^6 t 标煤,占全区消费总量的 4.0%,其中煤炭消费占95.1%。二氧化硫、氮氧化物、烟粉尘排放量分别是 3.20×10^4 t、3.30×10^4 t、2.20×10^4 t,其中工业所占比例分别为 82.7%、67.7%、77.7%,工业 VOC_s 排放量 3.20×10^4 t。本文选取"奎屯—独山子—乌苏"区域的奎屯市作为研究靶区(图 1)。



图 1 研究区及其周边环境示意图

Fig. 1 The study area and its surrounding environment

奎屯市南面毗邻独山子区,西邻乌苏市,东与沙湾县接壤,奎屯市建成区面积为 31.74 km^2,是"奎屯—独山子—乌苏"区域人口最多的城市。

1.2 数据来源与评价方法

1.2.1 *数据获取* 利用 2013—2015 年奎屯市政府办公楼顶在线监测的 VOC_s 数据与空气自动站获取的 NO_2 和 O_3 监测数据开展研究,监测频次为每天 24 h 监测。

使用 TH-300 大气挥发性有机物快速在线监测系统获取实 VOC_s 浓度值。通过电制冷超低温(-150 ℃)空管捕集技术实现大气 VOC_s 的捕集,使用 GC/MS 分析系统(美国 EPA TO-IS 法)分析各类 VOC_s 组分。根据文献方法,将 103 种 VOC_s 分成低碳(C_2-C_5)烷烃、卤代烃、低碳(C_2-C_5)烯烃、含氧 VOC_s、炔烃、高碳(C_6-C_{12})烷烃、苯系物、高碳(C_6-C_{12})烯烃等共 8 类 VOC_s。

2013—2015 年共获取奎屯市大气环境中挥发性有机物 103 种,VOC_s 浓度小时监测数据共 5.30×10^6 个,有效率 90.3%。此外,获取独山子、奎屯市空气质量自动监测站 6 参数(PM_{10}、$PM_{2.5}$、O_3、SO_2、NO_2、CO)小时监测数据共 1.54×10^5 个,有效率 96.3%。

1.2.2 *质量控制* 针对 VOC_s 及 O_3、NO_2 等大气污染物监测数据,制定科学、规范的数据质量控制标准,以保证基础数据的有效性、规范性和准确性。

VOC_s 质量控制:采样流量的校准,质谱调谐、空

白实验、仪器标定、日校准。VOC_s 在线监测仪器每天0:00进4 ppbv浓度的104种混合标准气体，定量结果为2.8～5.2 ppbv为合格。若物质的超差率不超过30%，则认为仪器稳定可靠，可以用于监测；若超出范围就需要对仪器进行重新标定。

定期进行内置零气，用外置标气钢瓶(NO_2)进行零点/标定检查，半年做跨度检查和多点校准，保证数据的准确。每天进行零气校准，自动零点序列周期检查和校正背景光，通过零气检查，数值波动较小的确认其值稳定可信。将臭氧校准器送至国家总站标准参比光度计(SRP)实验室，进行一级标准的臭氧量值溯源传递。

1.2.3　臭氧生成机理和评价方法

(1) 生成机理

近地面对流层臭氧本质上是一种光化学污染，大多是在高温光照条件下由氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOC_s)发生光化学反应后二次转化而来，臭氧生成机理为：① 污染空气中 NO_2 的光解导致 O_3 的生成，是光化学烟雾形成的起始反应。② 空气中 VOC_s(碳氢化合物)被HO、O等自由基和臭氧氧化，导致醛、酮、醇、酸等产物以及重要的中间产物 RO_2、HO_2、RCO等自由基的生成。③ 过氧自由基引起NO向 NO_2 的转化，并导致 O_3 和PAN等的生成。光化学烟雾基本反应机制如表1[16]。

表1　光化学烟雾基本反应机制

Tab. 1　Basic reaction mechanism of photochemical smog

	反应	速率常数
引发反应	$NO_2 + hv \rightarrow NO + {}^3O$	$0.533\ min^{-2}$
	${}^3O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	2.183×10^{-5}
	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	26.59
自由基传递反应	$RH + OH\cdot \rightarrow RO_2 + H_2O$	3.775×10^{3}
	$RCHO + OH\cdot \rightarrow RC(O)O_2 + HO_2$	2.341×10^{4}
	$RCHO + hv \rightarrow RO_2\cdot + HO_2 + CO$	$1.91\times10^{-4}\ min^{-2}$
	$HO_2\cdot + NO \rightarrow NO_2 + OH$	1.214×10^{4}
	$RO_2 + NO \rightarrow NO_2 + RCHO + HO_2$	1.214×10^{4}
	$RC(O)O_2\cdot + NO \rightarrow NO_2 + RO_2\cdot + CO_2$	1.217×10^{4}
终止反应	$OH\cdot + NO_2 \rightarrow HNO_3$	1.613×10^{4}
	$RC(O)O_2\cdot + NO_2 \rightarrow RC(O)O_2NO$	6.893×10^{4}
	$RC(O)O_2NO_2 \rightarrow RC(O)O_2\cdot + NO_2$	2.14×10^{-2}

(2) 评价标准

依据环境空气质量评价标准(GB3095－2012)，对大气污染物监测浓度进行评价见表2。

表2　环境空气质量评价标准

Tab. 2　Standards of evaluating air quality

污染物项目	平均时间	浓度限值		单位	备注
		一级	二级		
二氧化氮(NO_2)	年平均	40	40		
	24 h平均	80	80		
	1 h平均	200	200	$\mu g\cdot m^{-3}$	GB3095－2012
臭氧(O_3)	日最大8 h平均	100	160		
	1 h平均	160	200		

2　结果与分析

近地面臭氧本质上是一种光化学污染，大多是在高温光照条件下由氮氧化物(NO_x)和挥发性有机物(VOC_s)发生光化学反应后二次转化而来，臭氧形成的特定条件通常为：① 当地大气成分中存在一定的前体物，即以一氧化氮、二氧化氮为代表的氮氧化物和挥发性有机物浓度比较高；其中人工排放的氮氧化物主要来自机动车、发电厂、燃煤锅炉和水泥炉窑等，挥发性有机物主要来自机动车、石化工业排放和有机溶剂的挥发等。② 气温高和紫外线照射强烈，才能触发前驱物生成臭氧。因此，臭氧污染多发生在高温的晴天，主要集中在夏季。本文分析奎屯市冬、夏季环境空气中 NO_x、VOC_s 和 O_3 三者之间的关系，尝试区分 NO_x、VOC_s 对当地臭氧形成的贡献。

2.1　日平均值水平

2013—2015年奎屯市已出现明显的臭氧超标现象，其中2013年臭氧超标33 d，最大日均值为0.457 $mg\cdot m^{-3}$，远远超出日标准限值0.160 $mg\cdot m^{-3}$；2014年臭氧超标14 d，最大日均值为0.396 $mg\cdot m^{-3}$；2015年臭氧超标10 d，最大日均值为0.385 $mg\cdot m^{-3}$(图2)，说明奎屯市 O_3 污染较为严重。

2.2　月平均值水平

2013—2015年奎屯市 O_3 月均值浓度在0.038～0.327 $mg\cdot m^{-3}$，呈现出明显的夏高冬低抛物线形变化，5—9月臭氧浓度较高，但11—1月臭氧浓度较低。2013年7月臭氧浓度值最高，最大月均值为0.327 $mg\cdot m^{-3}$；2014—2015年夏季臭氧月均值有所回落，最大月均值分别为0.148 $mg\cdot m^{-3}$、0.154 $mg\cdot m^{-3}$(图3)。

2.3　24 h变化规律

奎屯市2013年冬季1月的 O_3 最大小时浓度值

为0.094 mg · m^{-3},存在较明显的日变化规律,在15:00左右出现峰值;夏季7月 O_3 最大小时浓度为0.457 mg · m^{-3},呈现较明显的日变化规律,在16:00—17:00出现峰值(图4)。

从图5可以看出,奎屯市都是在太阳照射强度最大时段13:00之后开始生成臭氧,多是在太阳照射强度最大时段14:00之后臭氧浓度开始升高,在16:00—18:00期间形成 O_3 小时高浓度时段,到了傍晚太阳下山后臭氧浓度随之降低,在夜间形成低值区。冬季和夏季 O_3 呈现出非常近似的日变化规

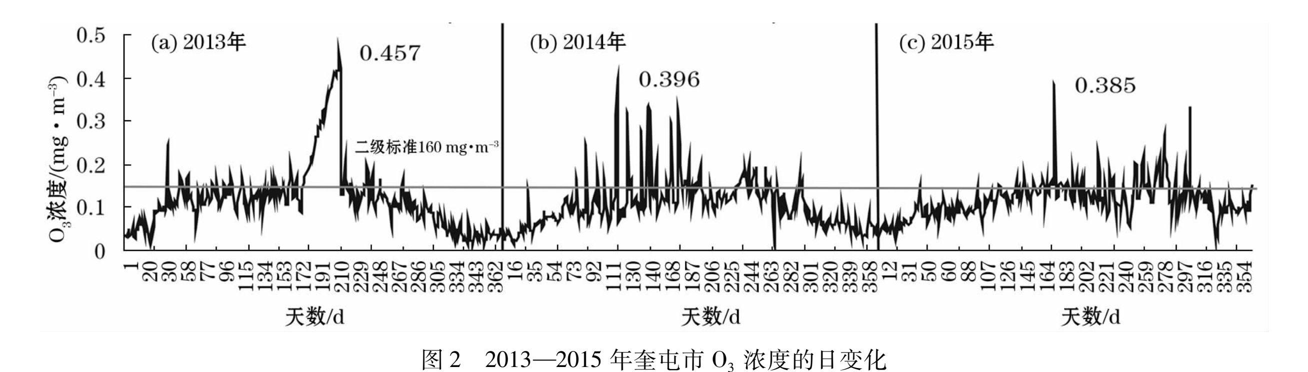


图2　2013—2015年奎屯市 O_3 浓度的日变化

Fig. 2　Daily change of O_3 concentration over Kuytun City during the period of 2013－2015

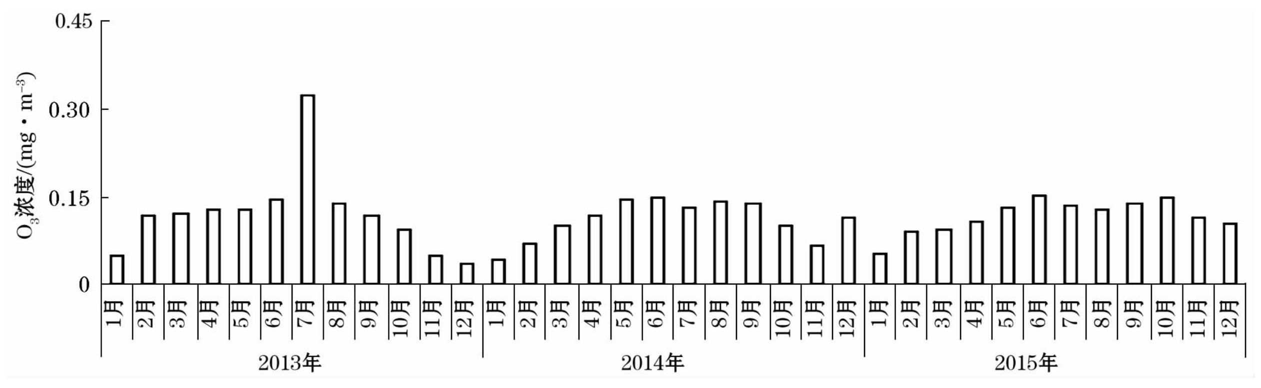


图3　2013—2015年奎屯市 O_3 浓度的月变化

Fig. 3　Monthly change of O_3 concentration over Kuytun City during the period of 2013－2015

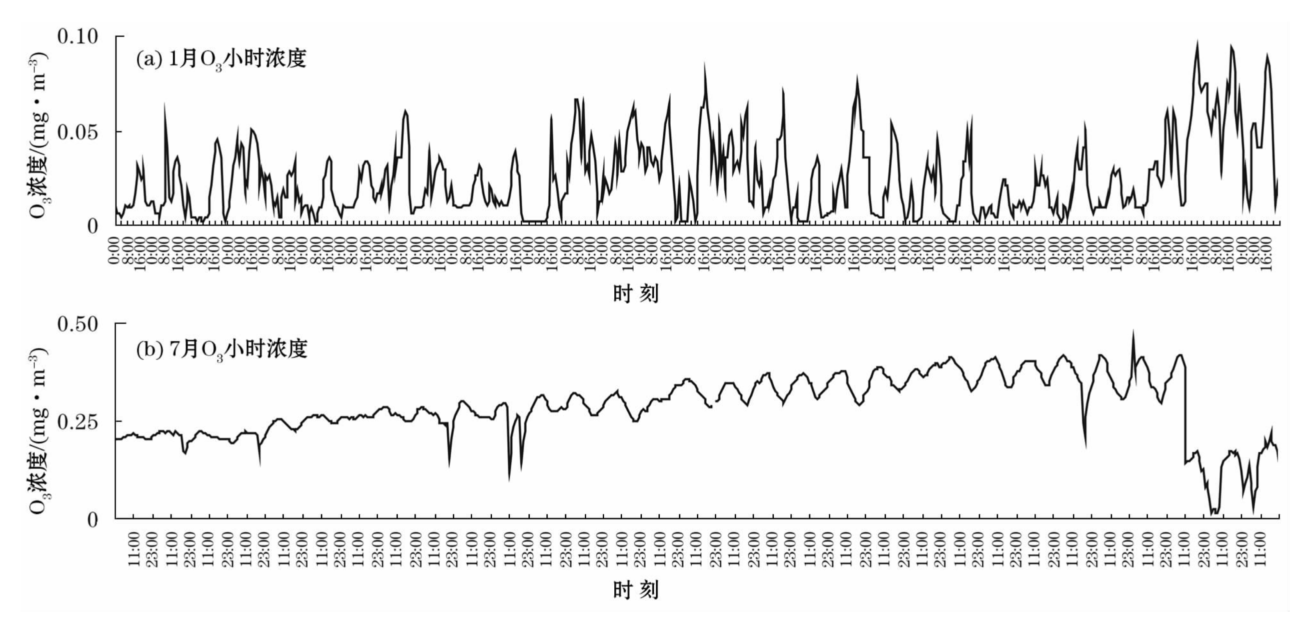


图4　2013年奎屯市1月和7月大气 O_3 小时浓度日变化

Fig. 4　Hourly change of O_3 concentration over Kuytun City in January and July 2013

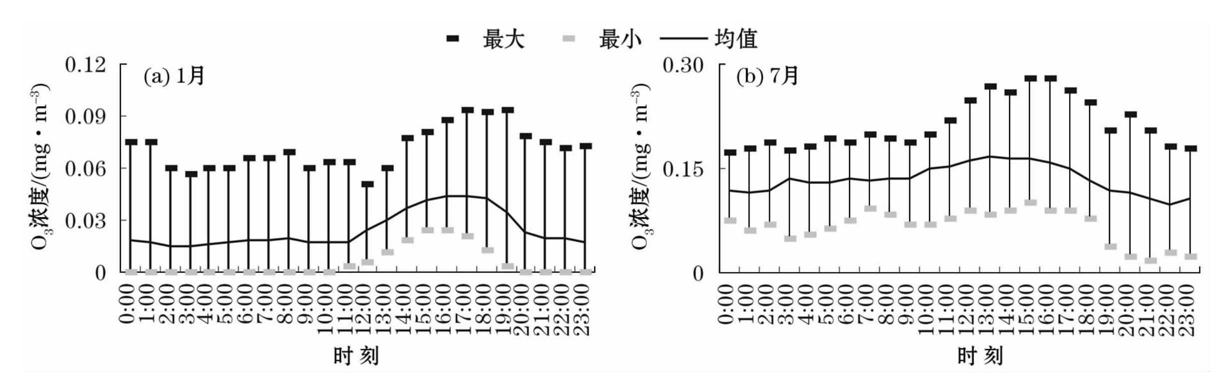


图5 2013年奎屯市1月和7月大气24 h O_3浓度

Fig. 5 24 - hourly change of O_3 concentration over Kuytun City in January and July 2013

律，只是两者间的浓度值相差近3倍。

3 讨 论

O_3作为二次污染物，它的前体物NO_2、VOC_s的浓度与它们反应形成的O_3浓度之间的关系是非线性的。通常高浓度的NO_2为O_3生成提供了基础，NO_2在中午至下午光照下裂解为NO和一个氧原子，氧原子与氧气结合生成O_3，NO与环境空气中的碳氢化合物VOC_s在下午光照强烈时段O_3浓度达到最高，与此同时NO不断与环境空气中的碳氢化合物VOC_s中的过氧自由基进行传递反应，源源不断生成NO_2，形成产生O_3的链式反应，到了夜间温度较低且缺少光照，NO_2难以继续分解为NO，空气中NO浓度较低导致在“滴定反应”较弱的情况下，O_3浓度较低。由于O_3是由VOC_s和NO_2两者在强烈光照下发生光化学反应生成的二次污染物，所以需要对三者之间的复合关系做进一步研究，分析奎屯市臭氧主要受VOC_s控制还是NO_x的控制。

3.1 大气中VOC_s与O_3的关系

由图6可知，奎屯市1月VOC_s浓度较高而O_3浓度较低，但两者反向作用不明显。由于冬季气温低湿度高，不利于光化学反应的进行，臭氧不易生成，表明冬季奎屯市尽管VOC_s浓度高但O_3的生成对于VOC_s浓度不敏感。

7月VOC_s与O_3呈现一定的负相关（图7）。VOC_s的浓度较低而O_3浓度较高，两者呈现对称的反向作用，表明夏季气温高太阳辐射强，导致VOC_s、NO_x同步参与大气光化学反应生成O_3，说明夏季奎屯市O_3的生成对于VOC_s浓度十分敏感。

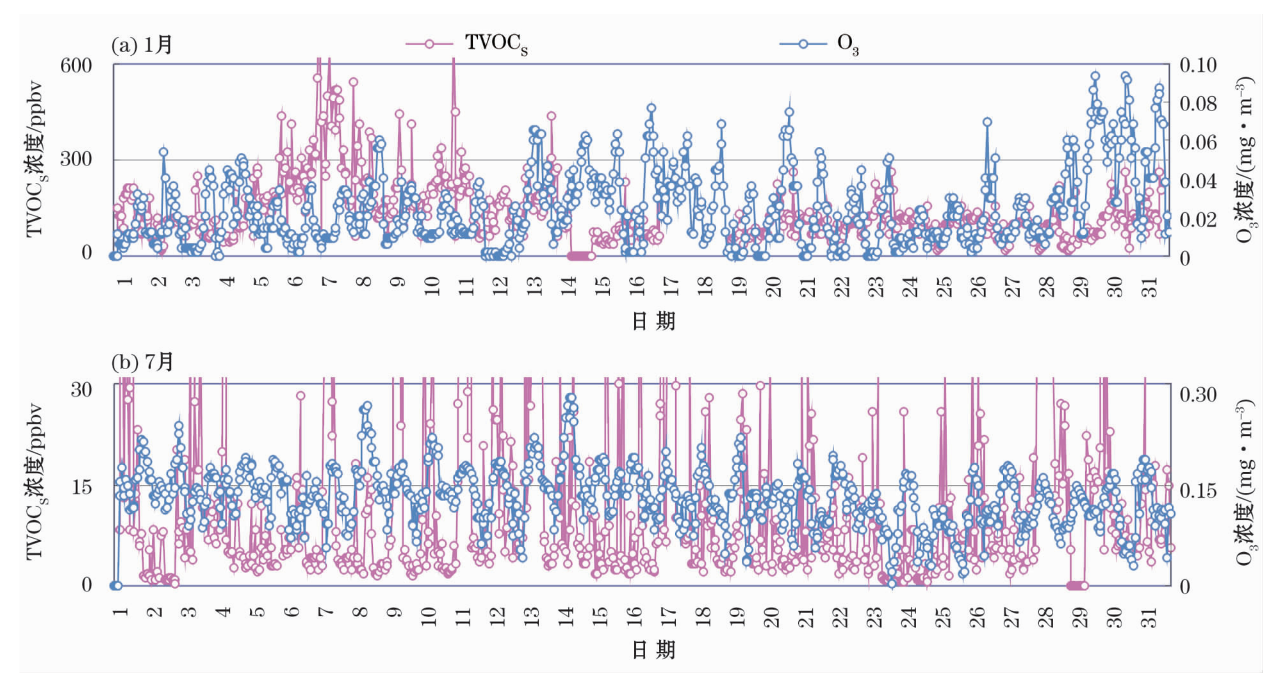


图6 奎屯市大气1月和7月VOC_s、O_3浓度的同步变化

Fig. 6 Synchronous change of O_3 and VOC_s concentrations over Kuytun City in January and July

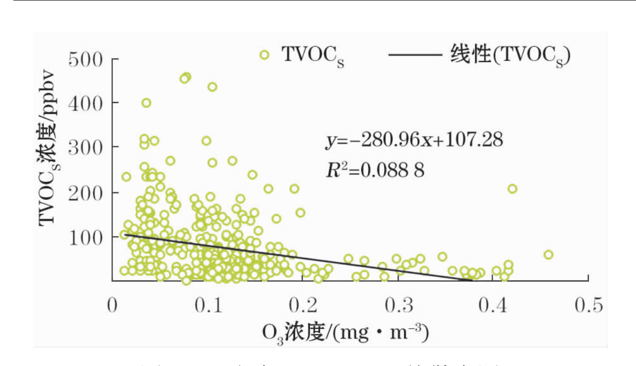


图 7　奎屯市 VOC_s、O_3 日均散点图

Fig. 7　Scatter diagram of VOC_s and O_3 concentrations over Kuytun City

3.2　大气中 NO_x 与 O_3 的关系

图 8 显示奎屯市 7 月 NO_2 浓度较低而 O_3 浓度较高,两者呈现明显的反向作用。这是由于夏季温度高,光化学反应强烈,NO_x 与 VOC_s 同时参与大气光化学反应生成 O_3 所致,说明奎屯市 O_3 的生成同时对于 NO_2 和 VOC_s 敏感。与此同时,1 月奎屯市 NO_2 浓度高而 O_3 浓度低,大气中 O_3 与 NO_2 的变化趋势基本相反,几乎所有的峰值成反向关系,两者反向作用十分明显,说明冬季奎屯市 O_3 生成主要以消耗 NO_2 为主。图 9 散点图显示两者之间的负相关关系,表明奎屯市大气中 O_3 产生受机动车、工业企业燃烧废气排放 NO_2 影响显著。

3.3　大气中 O_3、NO_2、VOC_s 三者的关系

VOC_s 与 NO_2 都是臭氧的前提物,冬季 O_3 与 VOC_s、NO_2 浓度呈现出完全不同的变化趋势,VOC_s、

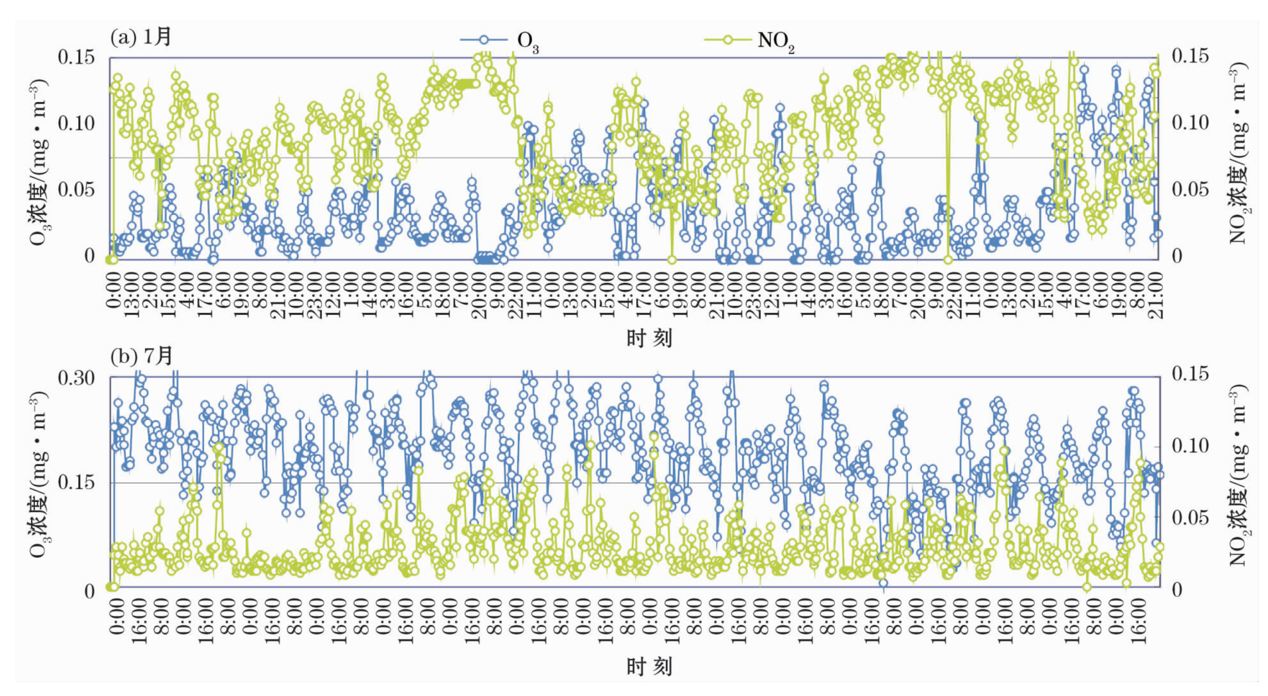


图 8　奎屯市 1 月和 7 月 NO_2、O_3 浓度的同步变化

Fig. 8　Synchronous change of O_3 and NO_2 concentrations over Kuytun City in January and July

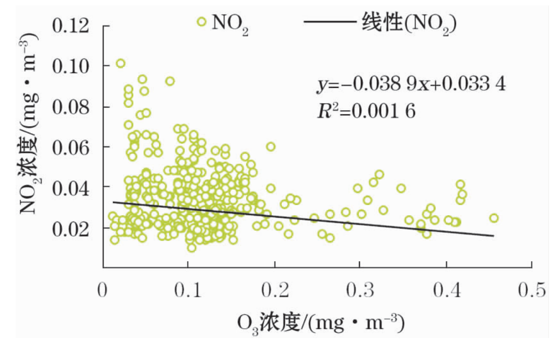


图 9　奎屯市 NO_2、O_3 日均散点图

Fig. 9　Scatter diagram of O_3 and NO_2 concentrations over Kuytun City

NO_2 浓度均处于高浓度状态,但 O_3 浓度总体处于较低水平且呈现出较为明显的日变化规律;夏季 O_3 处于高浓度状态,NO_2 处于低浓度状态,由于温度较高有利于大气中有机溶剂的挥发,致使 VOC_s 浓度略高于 NO_x 浓度,VOC_s 与 NO_2 变化趋势基本相同,尤其是 NO_2 且与 O_3 浓度峰值呈现完全不同的变化趋势。由此看出,奎屯市 VOC_s 浓度总体较高的背景下,O_3 浓度主要取决于气温和光照强度,臭氧的生成与 NO_2 的消耗直接相关。

图 10 为 2013 年 1 月、7 月奎屯市大气中 VOC_s、NO_2 与 O_3 小时浓度水平的逐日变化,O_3 的变化趋

势与 VOC_s 与 NO_2 呈负相关。

奎屯市夏季 NO_2、VOC_s 浓度较低而 O_3 浓度最高，这是由于石化行业 VOC_s 排放量高，伴随夏季温度急剧升高，在阳光的强烈照射下发生光化学反应产生二次污染物 O_3，导致 O_3 浓度急剧升高。通常夜间至第二天 7:00 前后 O_3 的浓度维持较低水平，这是因为光化学反应很弱所致，但臭氧前体物 VOC_s 和 NO_2 经过夜间和上午大量积累，到中午光照强度达到最强时，大气光化学反应强烈，生成大量 O_3，促使 O_3 浓度上升并在 15:00—18:00 达到一个峰值。

与此相反，冬季尽管 VOC_s、NO_2 浓度较高，接近夏季的 10 倍，但 O_3 浓度最低。一方面冬季气温过低，不利于光化学反应的进行，使得臭氧难以大量产生；另一方面静稳天气，使得工业园区排放的 NO_2 和 VOC_s 浓度不断积累，使较多 OH 自由基与 NO_2 反应，无法分解成 NO 和氧原子，进一步抑制了 O_3 的生成。

由于 NO_x、VOC_s 与 O_3 最大浓度并不是简单的线性关系，特绘制奎屯市 EKMA 臭氧等浓度曲线来揭示 O_3、VOC_s、NO_x 三者之间的相互影响，结果如图 11。

由图 11 可知，通过 EKMA 曲线分析 O_3 与前体物 NO_x 和 VOC_s 的关系，可以看出 1 月和 7 月的监测值均在 EKMA曲线脊线的上方，当地臭氧的生成

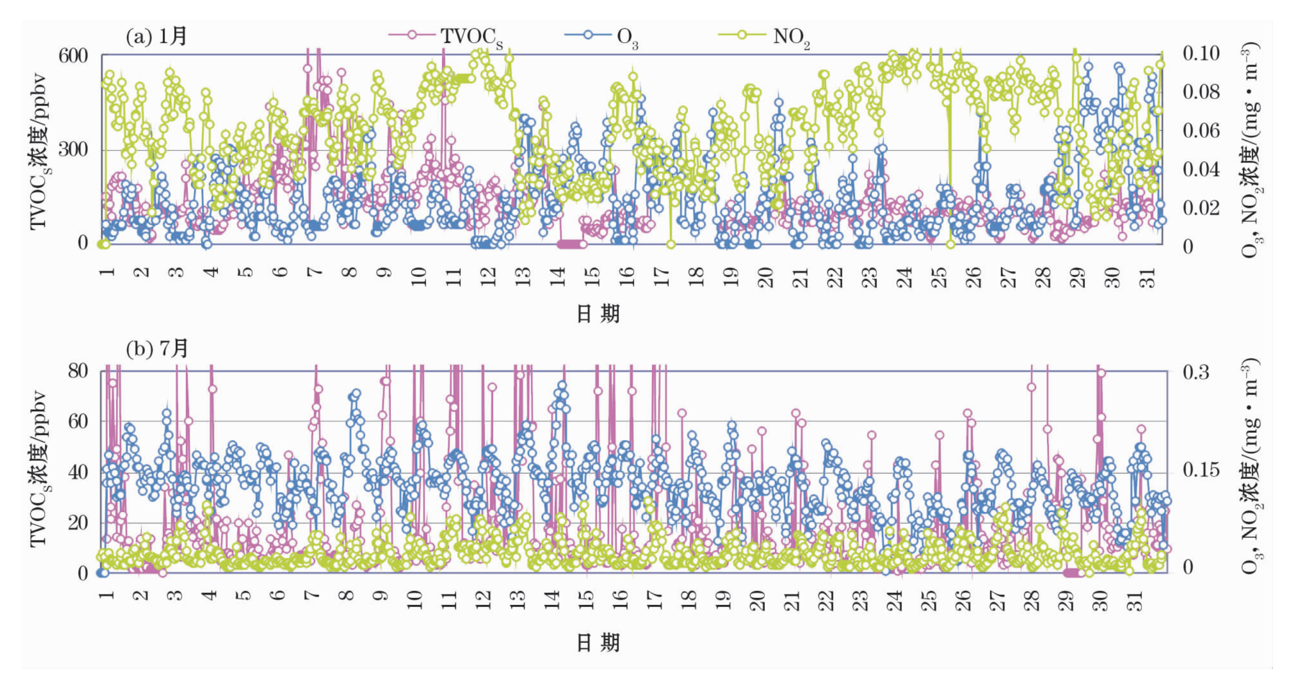


图 10 奎屯市大气 1 月和 7 月 $TVOC_s$、NO_2、O_3 浓度的同步变化

Fig. 10 Synchronous change of TVOC, NO_2 and O_3 concentrations over Kuytun City in January and July

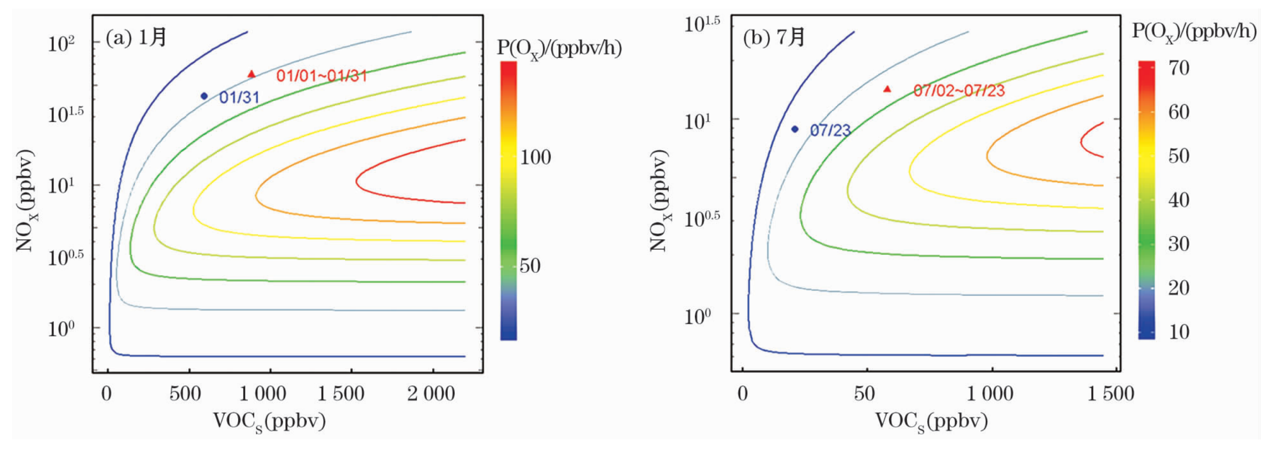


图 11 奎屯市 2013 年 1 月和 7 月 EKMA 曲线

Fig. 11 EKMA curves over Kuytun City in January and July 2013

主要受 VOC_s 控制。

4 结论

(1) 奎屯市 2013—2015 年臭氧超标天数为 10 ~ 33 d,最大日均值达 0.385 ~ 0.457 mg · m^{-3},臭氧超标现象主要发生在夏季,表明夏季奎屯市 O_3 污染较为严重。

(2) 臭氧日间浓度变化呈现倒"U"形分布,高浓度 O_3 小时值时间段为 15:00—18:00,通常在 16:00 左右出现峰值,臭氧浓度随傍晚太阳下山后降低,在夜间形成低值区,冬季和夏季 O_3 呈现出非常近似的日变化规律,只是两者的浓度值相差近 2.5 倍。

(3) 奎屯市大气中 VOC_s 浓度较高,2013 年 VOC_s 浓度最大日均值为 459 ppbv;冬季 VOC_s 浓度最高,秋季次之,春季和夏季较低。冬季 1 月的 VOC_s 最大小时浓度值为 976 ppbv,出现在夜间 24:00,VOC_s 小时值没有较明显的日变化规律,夏季 7 月 VOC_s 浓度日均值为 13 ~ 60 ppbv,冬夏 VOC_s 浓度相差接近 5 倍。

(4) 本文通过奎屯市 O_3、VOC_s 及 NO_x 3 种污染物的小时数据直观地进行对比,发现奎屯市冬季 VOC_s 浓度高而 O_3 浓度低,两者反向作用不明显,但 NO_x 浓度与 O_3 呈现对称的反向作用,说明冬季奎屯市 O_3 的生成处于 NO_x 敏感区而非 VOC_s 敏感区;夏季 VOC_s 与 NO_x 变化趋势基本相同,O_3 的浓度水平处于高位,两者均与 O_3 呈现对称的反向作用,说明奎屯市 O_3 的生成同时处于 VOC_s 和 NO_2 敏感区。

(5) 由于大气中 O_3 与 VOC_s、NO_x 三者之间存在着非线性响应关系,1 月和 7 月的监测值均在 EKMA 曲线脊线的上方,当地臭氧的生成主要受 VOC_s 控制。

参考文献(References):

[1] 王雪松,李金龙. 人为源排放 VOC 对北京地区臭氧生成的贡献[J]. 中国环境科学,2002,22(6):501 − 505. [Wang Xuesong, Li Jinlong. The contribution of anthropogenic hydrocarbons to ozone formation in Beijing areas[J]. China Environmental Science,2002,22(6):501 − 505.]

[2] Geng F H, Zhao C S, Tang X, et al. Analysis of ozone and VOC_s measured in Shanghai: A case study[J]. Atmospheric Environment,2007,41(5):989 − 1 001.

[3] Na K, Yong P K. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea[J]. Atmospheric Environment, 2001,35(15):2 603 − 2 614.

[4] Schneidemesser E V, Monks P S, Plass-Duelmer C. Global comparison of VOC and CO observations in urban areas[J]. Atmospheric Environment,2010,44(39):5 053 − 5 064.

[5] Sillman S. The Relation between Ozone, NO_x and Hydrocarbons in Urban and Polluted Rural Environments[M]. Elsevier Science & Technology,2002:1 821 − 1 845.

[6] Geng F, Tie X, Xu J, et al. Characterizations of ozone, NO_x, and VOC_s measured in Shanghai, China[J]. Atmospheric Environment,2008,42(29):6 873 − 6 883.

[7] 王伯光,张远航,邵敏. 珠江三角洲大气环境 VOC_s 的时空分布特征[J]. 环境科学,2004(增刊1):9 − 17. [Wang Boguang, Zhang Yuanhang, Shao Min. Special and temporal distribution character of VOC_s in the ambient air of Peal River Delta region[J]. Environmental Science,2004(Suppl.1):9 − 17.]

[8] 解鑫,邵敏,刘莹,等. 大气挥发性有机物的日变化特征及在臭氧生成中的作用——以广州夏季为例[J]. 环境科学学报,2009,29(1):54 − 62. [Xie Xin, Shao Min, Liu Ying, et al. The diurnal variation of ambient VOC_s and their role in ozone formation: A case study in summer in Guangzhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2009,29(1):54 − 62.]

[9] 王红丽,陈长虹,黄成,等. 上海市城区春节和"五一"节期间大气挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学学报,2010,30(9):1 749 − 1 757. [Wang Hongli, Chen Changhong, Huang Cheng, et al. Characterization of volatile organic compounds (VOC_s) around the Chinese Spring Festival and International Labour Day in the urban area of Shanghai, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010,30(9):1 749 − 1 757.]

[10] 魏疆. 2000—2009 年乌鲁木齐市湿沉降变化特征[J]. 干旱区研究,2012,29(3):529 − 533. [Wei Jiang. Analysis on wet deposition in Urumqi during the period from 2000 to 2009[J]. Arid Zone Research,2012,29(3):529 − 533.]

[11] 赵克明,李霞,杨静. 乌鲁木齐大气最大混合层厚度变化的环境响应[J]. 干旱区研究,2011,28(3):509 − 513. [Zhao Keming, Li Xia, Yang Jing. Environmental response to variation of the atmospheric maximum mixing depth in Urumqi[J]. Arid Zone Research,2011,28(3):509 − 513.]

[12] 魏疆,王国华,任泉,等. 乌鲁木齐市大气污染物浓度计量模型研究[J]. 干旱区研究,2011,28(5):896 − 899. [Wei Jiang, Wang Guohua, Ren Quan, et al. Study on quantitative models of concentrations of air pollutants over Urumqi[J]. Arid Zone Research,2011,28(5):896 − 899.]

[13] 郭宇宏,高利军,吕爱华. 乌鲁木齐市典型的冬季环境空气重污染过程剖析[J]. 环境化学,2006,25(3):379 − 380. [Guo Yuhong, Gao Lijun, Lü Aihua. Analysis the typical winter air pollution process in Urumqi[J]. Environmental Chemistry, 2006, 25(3):379 − 380.]

[14] 杨霞,赵逸舟,赵克明,等. 冬季变暖对乌鲁木齐市采暖气象条件的影响及气象节能潜力分析[J]. 干旱区研究,2010,27(1):

148 – 152.〔Yang Xia, Zhao Yizhou, Zhao Keming, et al. Analysis on the effects of winter climate warming on heating meteorological conditions and energy saving potential in heating season in Urumqi〔J〕. Arid Zone Research, 2010, 27(1): 148 – 152.〕

〔15〕魏疆,陈学刚,任泉,等. 乌鲁木齐市能源结构调整对冬季大气污染物浓度的影响〔J〕. 干旱区研究, 2015, 32(1): 155 – 160.〔Wei Jiang, Chen Xuegang, Ren Quan, et al. Effects of energy restructuring on air pollutant concentrations in winter in Urumqi〔J〕. Arid Zone Research, 2015, 32(1): 155 – 160.〕

〔16〕Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds〔J〕. Journal of the Air and Waste Management Association, 1994, 44: 881 – 889.

Relationships Among O_3, VOC_s and NO_x Concentrations over Kuitun City

GUO Yu-hong[1], ZHU Qiao-qiao[1,2,3], YANG Chun[1], WANG Hai-lin[1], ZHANG Xiao-xiao[4], LIU Wen-jiang[4], YANG Rong-jiang[5], TIAN Qing[5]

(1. *Master Station for Environmental Monitoring of Xinjiang Uygur Autonomous Region*, *Urumqi* 830011, *Xinjiang*, *China*;
2. *Zhejiang Province Center of Economic Information*, *Hangzhou* 310006, *Zhejiang*, *China*;
3. *Postdoctoral Research Station of Environmental Science and Engineering*, *Zhejiang University*, *Hangzhou* 310027, *Zhejiang*, *China*;
4. *National Key Laboratory of Desert and Oasis Ecology*, *Xinjiang Institute of Ecology and Geography*, *Chinese Academy of Sciences*, *Urumqi* 830011, *Xinjiang*, *China*;
5. *Kuytun Station of Environment Protection and Monitoring*, *Kuytun* 833200, *Xinjiang*, *China*)

Abstract: In this paper, the relationships among O_3, VOC_s and NO_x concentrations over Kuytun City, Xinjiang, northwest China during the period of 2013 – 2015 were analyzed using the environmental monitoring data. Results showed that an apparent overload of O_3 concentration occurred over Kuytun City. O_3 concentration over the city was overloaded for 33, 14 and 10 days during the period of 2013 – 2015, and the daily maximum concentrations of O_3 were 0.457, 0.396 and 0.385 $mg \cdot m^{-3}$, respectively. The heavy pollution of O_3 occurred in summer, and the value of O_3 concentration was 2.5 times higher than that in winter. The curve of diurnal variation of O_3 pollution was reversely "U-shaped", and the peak value occurred around 17:00 o'clock. The concentration of VOC_s in summer was 3 times higher than that in winter, and there was no significant diurnal variation. It was observed that the high concentration of VOC_s and low concentration of O_3 occurred in winter. In summer, VOC_s concentration changed with NO_x accordingly, and O_3 concentration was the highest. This study indicated that the O_3 pollution occurred mainly in the sensitive areas of VOC_s and NO_x, and controlled alternatively by VOC_s and NO_x.

Key words: atmospheric environment; VOC_s; O_3; NO_x; Kuitun; Xinjiang